



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.11.76 (P. 193900)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.78

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C07C 79/10

Twórcy wynalazku: Sylwester Chybowski, Andrzej Brzezicki, Danuta Jazienicka, Jędrzej Kowalski, Halina Krzyżanowska, Elżbieta Łuczyn, Rajmund Richter

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania nitrobenzenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nitrobenzenu przez nitrowanie benzenu metodą ciągłą przy użyciu mieszaniny nitracyjnej, zawierającej kwas siarkowy, azotowy i wodę, przeznaczonego do syntezy aniliny metodą kontaktową.

Sposób nitrowania węglowodorów aromatycznych metodą ciągłą, opublikowany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3780116, polega na barbotowaniu par węglowodorów aromatycznych przez roztwór kwasu azotowego w temperaturze 50–100°C w reaktorze zbiornikowym, napełnionym do maksymalnej objętości kwasem azotowym.

Powstała mieszanina reakcyjna podawana jest w sposób ciągły do dekantora, gdzie rozdzielana jest na fazę organiczną związków nitrowych i fazę nieorganiczną kwasu azotowego, zwracaną z powrotem do zbiornika reakcyjnego.

Rozwiązania opublikowane w japońskich opisach patentowych firmy Sumitomo nr 9018-833 i nr 8086-882 dotyczą wytwarzania aromatycznych nitrozwiązków przez nitrowanie pochodnych benzenu kwasem azotowym wobec układu katalitycznego, składającego się z porowatych nośników i aromatycznych kwasów sulfonowych. Nitrowanie w kontrolowanej temperaturze prowadzi się w sposób ciągły, poddając jedno i dwupodstawione pochodne benzenu działaniu kwasów sulfonowych i kwasu azotowego na porowatym złożu. Reakcję zapoczątkowuje się w temperaturze poniżej 20°C i prowadzi

2

w ciągu dwóch godzin, podnosząc temperaturę powyżej 40°C.

Istotą wynalazku jest otrzymywanie nitrobenzenu przez nitrowanie benzenu mieszaniną nitracyjną, zawierającą kwas azotowy, kwas siarkowy i wodę, metodą ciągłą. Reakcję nitrowania prowadzi się w molowym nadmiarze benzenu w odniesieniu do kwasu azotowego zawartego w mieszaninie nitracyjnej, to jest do 2 moli benzenu na 1 mol kwasu azotowego, a korzystnie 1,1–1,3 mola benzenu na 1 mol kwasu azotowego, w temperaturze na wlocie do reaktora rurowego w granicach 55–75°C.

Zawartość kwasu azotowego w mieszaninie nitracyjnej nie przekracza 10% wagowych. Mieszanina nitracyjna i benzen wprowadzane są do reaktora rurowego w takim stosunku wagowym, aby przy całkowitym wyczerpaniu kwasu azotowego, zawartość kwasu siarkowego w kwasie ponitracyjnym mieściła się w granicach 68–72% wagowych.

Reakcję nitrowania prowadzi się z dużą cyrkulacją kwasu ponitracyjnego tak, aby mieszanina poreakcyjna po wyjściu z urządzenia reakcyjnego zawierała fazę organiczną w ilości do 15% wagowych. Cyrkulacja kwasu ponitracyjnego, stanowiącego czynnik inertny ma na celu konwekcyjny odbiór części ciepła reakcji oraz rozcieńczenie środowiska reakcji, co umożliwia kontrolowany jej przebieg.

Sposób wytwarzania nitrobenzenu według wynalazku realizowany jest w urządzeniu składającym

się z szeregowo połączanego reaktora rurowego z reaktorem zbiornikowym, w którym wchodzącą do reaktora rurowego mieszaninę reakcyjną sporządza się w pompie mieszającej ze strumieni benzenu mieszanego uprzednio w strumienicy z kwasem 5 ponitracyjnym i strumienia sporządzonego przez zmieszanie w strumienicy kwasu azotowego, kwasu siarkowego i wody, a ciepło mieszania kwasu azotowego, kwasu siarkowego i wody odbierane jest w wymienniku ciepła.

Strumień kwasu ponitracyjnego łączy się z benzenem, a nie ze strumieniem kwasu azotowego, siarkowego i wody (choćby kwas ponitracyjny z tym strumieniem tworzy fazę homogeniczną), aby uniknąć nitracji rozpuszczonego nitrobenzenu w kwasie ponitracyjnym kwasem azotowym. Pompa mieszająca podaje mieszaninę reakcyjną do reaktora rurowego, skąd wypływa do reaktora zbiornikowego. Surowce dozowane są pompą dozującą w ten sposób, aby reakcja nitrowania przebiegała w molowym nadmiarze benzenu w stosunku do kwasu azotowego, zawartego w mieszaninie nitracyjnej, wynoszącym do 2 moli benzenu na 1 mol kwasu azotowego, korzystnie 1,1—1,3 mola benzenu na 1 mol kwasu azotowego, przy czym zawartość kwasu azotowego w mieszaninie nitracyjnej nie przekracza 10% wagowych.

Ciepło egzotermicznej reakcji nitrowania w reaktorze rurowym odbiera się za pomocą czynnika pośredniego, w ten sposób, że temperatura mieszaniny reakcyjnej przy wlocie do reaktora rurowego wynosi co najmniej 55°C i nie przekracza temperatury 75°C. Reaktor zbiornikowy pracuje adiabatycznie i współpracuje z reaktorem rurowym w celu maksymalnego przereagowania kwasu azotowego tj. powyżej 98,5%, a jego temperatura zależy od temperatury mieszaniny reakcyjnej na wylocie z reaktora rurowego i mieści się w granicach 55 do 75°C.

Łączny czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze rurowym i zbiornikowym nie przekracza 5 minut. Mieszanina poreakcyjna (na wyjściu z reaktora zbiornikowego), zawierająca fazę organiczną, mieszczącą się w granicach do 15% wagowych, rozdziela się na fazę organiczną i nieorganiczną. Fazą nieorganiczną jest kwas ponitracyjny, cyrkulowany pompą mieszającą przez reaktor rurowy. Cyrkulacja kwasu ponitracyjnego, który jest inertem, ma na celu odbiór części ciepła reakcji na drodze konwekcyjnej, a także rozcieńczanie środowiska reakcji, co umożliwia kontrolowany jej przebieg.

Urządzenie do wytwarzania nitrobenzenu sposobem według wynalazku przedstawione jest schematycznie na rysunku.

Układ reakcyjny składa się z reaktora rurowego 1, połączanego szeregowo z reaktorem zbiornikowym 2. Konstrukcja reaktora rurowego 1 jest typu wielosekcyjnego płaszczoworurowego wymiennika ciepła, w którym mieszanina reakcyjna przepływa w rurkach, natomiast reaktor zbiornikowy 2 stanowi zbiornik wyposażony w trzy mieszadła turbinowe, umieszczone na jednym wale z węzłownicą chłodzącą. Reaktor rurowy 1 współpracuje z układem dozowania surowców, składającym się z

pompy dozującej czterogłowicowej 3 wyposażonej w układ automatycznej regulacji stosunku dozowanych surowców FZ-4, to jest kwasu azotowego benzenu, kwasu siarkowego i wody, ze strumienicy 5, gdzie następuje zmieszanie strumieni kwasu azotowego, kwasu siarkowego i wody, z wymiennika ciepła 6, w którym założoną temperaturę zmieszanych strumieni po wymienniku utrzymuje układ automatycznej regulacji temperatury TC-34, ze strumienicy 7, w której następuje mieszanie kwasu ponitracyjnego, spływającego grawitacyjnie z odstoju 10 w założonej ilości, regulowanej układem automatycznej regulacji przepływu FCAŁ-8 z benzenem, podawanym pompą dozującą 3, z pompy mieszającej 9, do której doprowadza się dwa strumienie: z wymiennika 6 i kwasu ponitracyjnego z benzenem.

Pompa mieszająca 9 emulguje strumienie, tworząc mieszaninę reakcyjną, którą podaje do reaktora rurowego 1. Reaktor rurowy 1 chłodzony jest na całej długości pośrednim czynnikiem chłodzącym, znajdującym się w ciągłej cyrkulacji w obiegu zamkniętym, w skład którego wchodzi: zbiornik uzupełniania pośredniego czynnika chłodzącego 11, z którego podawany jest on w nieregulowanej ilości wymuszonej pompą cyrkulacyjną 12 przez wymiennik ciepła 13 do reaktora rurowego 1.

Układ automatycznej regulacji temperatury TC-14 utrzymuje stałą temperaturę pośredniego czynnika chłodzącego na wlocie do reaktora rurowego 1 przez zmianę przepływu wody chłodzącej na wlocie do wymiennika ciepła 13. Taki sposób automatycznej regulacji pozwala uzyskać założony rozkład temperatur wzdłuż reaktora rurowego 1, który kontrolowany jest w następujący sposób: pomiar temperatury po pompie mieszającej 9 na wlocie do reaktora rurowego 1, TR-15, pomiar temperatury z sygnalizacją wartości temperatury dolnej L i górnej H po pierwszej i drugiej sekcji reaktora rurowego 1: TRALH-16 i TRALH-17, pomiar temperatury z sygnalizacją wartości temperatury średniej M i górnej H po sekcjach trzeciej do dziewiątej reaktora rurowego 1 TRAMH 18 do TRAMH 24, pomiar temperatury po sekcjach od dziewiątej do szesnastej reaktora rurowego 1 TR 25 do TR 29, pomiar temperatury na wylocie z reaktora rurowego 1 TR-30.

Mieszanina reakcyjna z reaktora rurowego 1 wpływa od dołu do reaktora zbiornikowego 2, skąd grawitacyjnie przelewa się do odstoju 10, w którym następuje odstanienie się kwasu ponitracyjnego od nitrobenzenu. Stała ilość kwasu ponitracyjnego cyrkulowana jest pompą mieszającą 9 przez reaktor rurowy 1. Nitrobenzen z nadmiarem kwasu ponitracyjnego grawitacyjnie przelewa się z odstoju 10 do węzła wydzielania.

Sposób według wynalazku pozwala na prowadzenie procesu nitrowania benzenu metodą ciągłą, z wysoką 99% konwersją kwasu azotowego, na otrzymanie nitrobenzenu o małej, nie przekraczającej 0,1% wagowej ilości produktów ubocznych, jak dwunitrobenzen, nitrofenole, nadającego się do syntez kontaktowych.

Prowadzenie nitracji przy molowym nadmiarze benzenu w odniesieniu do kwasu azotowego, w

podwyższonej temperaturze nitracji 70–75°C, przy równoczesnej dużej cyrkulacji kwasu ponitracyjnego i bardzo dobrym zdyspergowaniu benzenu w mieszaninie nitracyjnej, zabezpiecza praktycznie całkowite wyczerpanie w wyniku reakcji kwasu azotowego z mieszaniną reakcyjną, w wyniku czego zawartość kwasu siarkowego w kwasie ponitracyjnym wynosi 68–72% wagowych, a mieszanina poreakcyjna zawiera fazę organiczną w ilości do 15% wagowych. Wyszczególnione wyżej warunki prowadzenia procesu pozwalają na skrócenie czasu reakcji nitrowania do kilku minut.

W sposobie według wynalazku zastosowano szeregowo połączone reaktory rurowe i zbiornikowy o tak dobranych konstrukcjach, że nie zachodzi w nich rozwarstwianie się dwufazowej mieszaniny reakcyjnej, zostaje zabezpieczony czas przebywania i intensywny odbiór ciepły. Reaktory te współpracują z pompą dozującą surowce, której układ automatycznej regulacji utrzymuje stały stosunek benzenu do kwasu azotowego i z pompą mieszającą, zapewniającą dobre zdyspergowanie kwasu azotowego z uprzednio zmieszonym strumieniem benzenu z kwasem ponitracyjnym. Ponadto zastosowano zamknięty obieg pośredniego czynnika chłodzącego, umożliwiający utrzymanie w reaktorze rurowym kontrolowanego rozkładu temperatur w taki sposób, że regulowana jest stała temperatura pośredniego czynnika chłodzącego na wlocie do reaktora rurowego, a jego nieregulowana ilość wymuszona jest pompą cyrkulacyjną. Dzięki temu możliwe jest prowadzenie procesu nitrowania w zakresie zastrzeżonych w sposobie wytwarzania parametrów technologicznych, z wyeliminowaniem niebezpieczeństwa przebiegu reakcji nitrowania w kierunku niekontrolowanym (nawet z możliwością eksplozji).

Ciągłą nitrację benzenu mieszaniną nitracyjną do nitrobenzenu prowadzi się w dwóch niezależnych reaktorach rurowych i w reaktorze zbiornikowym. Przyjęcie dwóch reaktorów rurowych związane jest z możliwością elastycznych zmian wydajności, uwarunkowanych możliwościami surowcowymi. Każdy z reaktorów rurowych posiada osobny układ dozowania surowców i kwasu ponitracyjnego i osobny układ chłodzenia kondensatem wodnym, współpracujące z osobnymi układami automatycznej regulacji, przy czym dwa reaktory rurowe współpracują z jednym reaktorem zbiornikowym.

Na rysunku zaznaczono jeden reaktor rurowy ze względu na jego identyczność z drugim reaktorem, natomiast w opisie uwzględniono dwa reaktory rurowe, wprowadzając symbole łamane przez 1 i 2 odpowiednio dla reaktora pierwszego i drugiego.

Przykład. Surowce: nitroza, 96% H_2SO_4 , woda technologiczna i benzen pompą dozującą czterogłowicową 3/1 podawane są do pompy mieszającej 9/1 reaktora rurowego 1/1 i pompą dozującą czterogłowicową 3/2 do pompy mieszającej 9/2 reaktora rurowego 1/2 w sposób następujący: stały, ściśle określony stosunek technologiczny dozowanych surowców zapewnia układ automatycznej regulacji stosunku FZ-4/1 i 2, przy czym surowcem wiodącym jest benzen. Wartości strumieni zasilających w odniesieniu do jednego reaktora rurowego wy-

noszą: 96% kwas siarkowy 2881 kg/h, nitroza 3129 kg/h, woda technologiczna 298 kg/h, benzen 4286 kg/h.

Strumienie kwasu siarkowego, nitrozy i wody przed wejściem na pompy mieszające reaktorów rurowych mieszają się w strumienicach 5/1 i 2, a ciepło mieszania odbierane jest w wymiennikach 6/1 i 6/2, współpracujących z pompami mieszającymi 9/1 i 9/2. Temperatura zmieszanych strumieni kwasu azotowego, siarkowego i wody po strumienicach wynosi 60°C, a temperaturę tych strumieni po wymiennikach 6/1 i 6/2 równą 35°C utrzymuje się układami regulacji temperatury TC-34/1 i TC-34/2 przez zmianę przepływu wody chłodzącej o temperaturze wlotowej 25°C. Do pomp mieszających doprowadza się dwa strumienie: mieszaniny (kwasu siarkowego, azotowego) wody i kwasu ponitracyjnego z benzenem. Strumienie kwasu ponitracyjnego z benzenem łączy się przed pompami mieszającymi. Benzen podaje się pompami dozującymi, a kwas ponitracyjny spływa grawitacyjnie dwoma niezależnymi rurociągami z odstojnika 10. Przepływy kwasu ponitracyjnego są stabilizowane układami automatycznej regulacji przepływu z sygnalizacją dolnej wartości przepływu FCAL-8/1 i 2.

Reaktory rurowe 1/1 i 1/2 są wielosekcyjnymi wymiennikami płaszczowo-rurowymi o zewnętrznej powierzchni wymiany ciepła 209 m², posiadającymi po 37 rur o średnicy nominalnej 20 mm w sekcji, przy czym każdy reaktor posiada 18 sekcji. Całkowita długość reaktora wynosi 62330 mm, a pojemność w rurkach wynosi 1,4 m³. Mieszanina reakcyjna przepływa w rurkach. Temperatura wlotu mieszaniny do reaktora wynosi 65°C. Reaktory chłodzone są na całej długości kondensatem wodnym o temperaturze wlotowej 55°C. Temperatura mieszaniny reakcyjnej zmienia się wzdłuż długości reaktora, osiągając wartość maksymalną 71°C na długości około 20 m i zbliżając się na wylocie do temperatury chłodzącego kondensatu około 60°C.

Z uwagi na zmianę rozkładu temperatur wzdłuż reaktora rurowego i możliwości przekroczenia wartości minimalnych 65°C i maksymalnych 75°C w przypadku zaburzeń technologicznych przewidziano następujący sposób kontroli temperatury z rejestracją:

- punkty pomiaru temperatury po pompach mieszających tj., na wylocie do reaktorów TR-15/1 i TR-15/2
- punkty pomiarowe temperatury po 1-szej i 2-giej sekcji reaktorów z sygnalizacją dolnej wartości temperatury 65°C i górnej 75°C, TRALH 16/1 i 2 do TRALH-17/1 i 2
- punkty pomiaru temperatury po sekcjach reaktorów od 3-ciej do 9-tej z sygnalizacją średniej wartości temperatury 75°C i górnej 80°C TRAMH-18/1 i 2 do TRAMH-24/1 i 2
- punkty pomiaru temperatury po sekcjach od 10-tej do 16-tej reaktorów TR-25/1 i 2 do TR-29/1 i 2
- punkty pomiaru temperatury na wylocie z reaktorów TR-30/1 i 2.

Kondensat chłodzący reaktory rurowe znajduje się w ciągłej cyrkulacji w obiegu zamkniętym. Ze zbiornika kondensatu 11 podawany jest on nieza-

8

Zastrzeżenie patentowe

K:

10

15

20

25

30

